(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-231859

(43)公開日 平成8年(1996)9月10日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FΙ | | | ŧ | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-----------------|----------|----------|---------|------------------|---------------|---------|
| C 0 8 L 101/00 | LSZ | | C08L 10 | 1/00 | LSZ | | |
| C08K 7/08 | KCJ | | C08K | 7/08 | KCJ | | |
| // (C 0 8 L 101/00 | | | | | | | |
| 23: 06 | | | | | | | |
| 23: 16) | | | | | | | |
| | | | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数8 | OL | (全 9 頁) |
| (21)出願番号 | 特願平7-308670 | 11.19.19 | (71) 出願人 | 0001870 |)68 | | |
| | | | | 昭和高久 | 分子株式会社 | | |
| (22)出顧日 | 平成7年(1995)11月 | 128日 | | 東京都音 | 千代田区神田錦町 | 1311目 | [20番地 |
| | | | (71) 出願人 | 0002069 | 901 | | |
| (31)優先権主張番号 | 特顧平6-313583 | | | 大塚化* | 学株式会社 | | |
| (32)優先日 | 平6 (1994)12月16日 | 1 | | 大阪府 | 大阪市中央区大 | 手通3丁 | 目2番27号 |
| (33)優先権主張国 | 日本(JP) | | (72)発明者 | 松原 | 聆 | | |
| | | | | 埼玉県原 | 旗谷市曙町1丁目 | 341番地 | ğ |
| | | | (72)発明者 | 谷 清 | ₹ | | |
| | | | | 徳島県1 | 坡島市川内町加 賀 | 貿須野46 | 63 大塚化 |
| | | | | 学株式会 | 会社徳島研究所に | ار | |
| | | | (74)代理人 | 弁理士 | 三枝 英二 | (外4名 | 4) |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

(54) 【発明の名称】 摺動部材用熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、熱硬化性樹脂の有する耐熱性、精 密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れた特性を保 持したまま、優れた摺動性及び耐摩耗性をも付与し得る 熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の摺動部材用熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂100重量部に対して無機充填剤 $50\sim600$ 重量部及び粒径 200μ m以下のポリオレフィン粉末 $2\sim20$ 重量部が配合され、且つ無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が $2\sim35$ 重量部含有されていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂100重量部に対して無機 充填剤50~600重量部及び粒径200μm以下のボ リオレフィン粉末2~20重量部が配合され、且つ無機 充填剤中にチタン酸カリウム繊維が2~35重量部含有 されていることを特徴とする摺動部材用熱硬化性樹脂組 成物。

【請求項2】 ポリオレフィン粉末がポリエチレン粉末 である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリエチレン粉末が高密度ポリエチレ ン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超髙分 子量ポリエチレン及びエチレン-プロピレンコポリマー からなる群より選ばれる少なくとも一種の平均粒径80 μm以下の粉末である請求項2記載の熱硬化性樹脂組成

【請求項4】 ポリオレフィン粉末の分子量が3万~2 00万である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 ボリオレフィン粉末の分子量が20万~ 30万である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

樹脂及びビニルエステル樹脂からなる群より選ばれた少 なくとも一種である請求項1記載の熱硬化性樹脂組成

【請求項7】 低収縮剤が更に配合された請求項1記載 の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項8】 低収縮剤がポリスチレン、ポリメタクリ ル酸メチル、メタクリル酸メチル系共重合体、ポリ酢酸 ビニル、酢酸ビニル系共重合体、飽和ポリエステル、塩 化ビニル、ポリカプロラクトン、セルロースアセテート ブチレート、変性ポリウレタン及びスチレン-ブタジエ 30 【0008】 ン系エラストマーからなる群より選ばれた少なくとも一 種である請求項7記載の熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は摺動部材用熱硬化性樹脂 組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、各種金属製品の代替材料としての プラスチック材料の研究開発が盛んに行われている。こ のような材料に要求される特性は、その用途により様々 40 熱硬化性樹脂組成物に係る。 であるが、例えば電気機器用部品の中でもマグネットス イッチ、スイッチ部品等の摺動部を有する成形品等にお いては成形品の耐摩耗性、摺動特性が特に重視されてい る。

【0003】一方、代表的な熱硬化性樹脂である不飽和 ポリエステル樹脂とガラス繊維とを使用して一体的に硬 化成形して得られるガラス繊維強化不飽和ポリエステル 樹脂成形体は、耐衝撃性、引張り強さ、曲げ強さ等に優 れている反面、摺動特性が良くないという欠点を有して いる。また熱硬化性樹脂の中でもメラミン樹脂のように 50 で多価アルコールとしては、例えばエチレングリコー

表面硬度が高く、耐摩耗性の優れたものもあるが、この

ものも表面の硬い一層が摩耗されてしまうと不飽和ポリ エステル樹脂と同様に耐摩耗性は十分でなくなり、また 潤滑性の点でも不十分である。

【0004】従来、熱硬化性樹脂の耐摩耗性、摺動性を 向上させる手段として特定の樹脂を添加する方法として は、四フッ化エチレン樹脂 (テフロン) 粉末を添加する 方法(特開昭51-81852号公報)、ポリエチレン を添加する方法(特開昭51-89546号公報、特開 10 昭51-111284号公報、特開昭56-74147 号公報、特開昭58-63752号公報)等が提案され

【0005】また、充填剤の一部に微細な強化繊維を配 合する方法として従来よりアスベスト、チタン酸カリウ ム、ワラストナイト等を添加することが提案されてお り、チタン酸カリウム繊維については摺動特性及び耐摩 耗性の改善効果が得られることも知られている(特開昭 58-76413号公報、特開昭59-176313号 公報、特開昭62-43454号公報等)。

【請求項6】 熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル 20 【0006】しかしながら、これら従来の方法では、摺 動部材用材料として用いる場合に要求されるような高度 の摺動特性及び耐摩耗性を満足できる樹脂組成物は得ら れなかった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熱硬 化性樹脂の有する耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機 械的強度等の優れた特性を保持したまま、優れた摺動性 及び耐摩耗性をも付与し得る熱硬化性樹脂組成物を提供 することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を 達成せんがため、種々検討した結果、下記特定組成の樹 脂組成物が所望の性能を備えていることを見い出し、こ こに本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、熱硬化性樹脂100重量 部に対して無機充填剤50~600重量部及び粒径20 0μm以下のポリオレフィン粉末2~20重量部が配合 され、且つ無機充填剤中にチタン酸カリウム繊維が2~ 35重量部含有されていることを特徴とする摺動部材用

【0010】本発明において熱硬化性樹脂としては、従 来公知のものを広く使用でき、例えば、不飽和ポリエス テル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、エポ キシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等を 挙げることができる。

【0011】不飽和ポリエステル樹脂としては特に制限 はなく、多価アルコール、不飽和多塩基酸及び飽和多塩 基酸を重縮合させたものであって、通常成形材料として 使用されているものを広く使用することができる。ここ

ル、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレ ングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレン グリコール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、ネ オペンタンジオール、水素化ビスフェノールA、ビスフ ェノールA、グリセリン等を例示できる。不飽和多塩基 酸としては、例えば無水マレイン酸、フマル酸、シトラ コン酸、イタコン酸等を例示できる。また飽和多塩基酸 としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフ タル酸、ヘット酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン 酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタ 10 ル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等を例 示できる。

【0012】上記不飽和ポリエステル樹脂を熱硬化させ るに当たっては、架橋剤、更に必要に応じて硬化剤、離 型剤、増粘剤等が、該樹脂に配合されて使用される。架 橋剤としては、上記不飽和ポリエステル樹脂と重合可能 な重合性二重結合を有しているものである限り従来公知 のものを広く使用でき、例えばスチレン、ジアリルフタ レート、メタクリル酸メチル、ジビニルベンゼン、アク リルアミド、ビニルトルエン、モノクロルスチレン、ア 20 クリロニトリル、トリアリルイソシアヌレート等のビニ ル系単量体、ジアリルフタレートプレポリマー等が挙げ られる。斯かる架橋剤の配合量としては、不飽和ポリエ ステル樹脂及び架橋剤の合計量100重量部当たり、通 常25~70重量部、好ましくは35~65重量部とす るのがよい。硬化剤としては、通常過酸化物が使用さ れ、具体的にはtーブチルパーオキシオクトエート、ベ ンゾイルパーオキサイド、1,1-ジーt-ブチルパー オキシー3, 3, 5ートリメチルシクロヘキサン、tー ルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、 ジー t - ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサ イド、ジーtーブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチルヘキサン、2,5-ジハイドロパーオキサ イド、キュメンハイドロパーオキサイド、メチルエチル ケトンパーオキサイド等の等を例示できる。離型剤とし ては、例えばステアリン酸、オレイン酸、ステアリン酸 亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニ ウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アミ ド、オレイン酸アミド、カルバナワックス、シリコンオ 40 イル、合成ワックス等が挙げられる。更に増粘剤として は、例えば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水 酸化カルシウム、酸化カルシウム等の金属化合物及びイ ソシアネート化合物等が挙げられる。

【0013】ビニルエステル樹脂は、不飽和ポリエステ ル樹脂と同様にして使用できる。また不飽和ポリエステ ル樹脂の一部としてビニルエステル樹脂をブレンドして 使用することもできる。

【0014】フェノール樹脂としては、ノボラック型フ ェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂のいずれを 50 例示することができる。これらのチタン酸カリウム繊維

用いてもよい。ノボラック型フェノール樹脂を用いる場 合には、通常硬化剤が配合される。硬化剤としては、従 来公知のものが広く使用され得るが、好ましい硬化剤と しては、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン系硬化剤 を例示できる。斯かる硬化剤は、フェノール樹脂 100 重量部に対して通常2~50重量部配合するのがよい。 【0015】熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる 場合も、通常硬化剤が配合される。硬化剤としては、従 来公知のものを広く使用でき、例えば第1級アミン、第 2級アミン、酸無水物、フェノール樹脂等を例示でき、 これらは一種単独で又は二種以上混合して使用される。 斯かる硬化剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して通 常2~200重量部の割合で用いることができる。特に 硬化剤としてフェノール樹脂を用いたものは耐熱性、耐 水性に優れているため好ましい。また硬化剤として酸無 水物を用いる場合には、硬化促進剤として第3級アミン やイミダゾール類等をエポキシ樹脂100重量部に対し て通常0.1~30重量部の割合で添加することができ

【0016】メラミン樹脂としては、メラミンとホルム アルデヒドとの付加縮合物、この付加縮合物を低級アル コールでエーテル化したもの等が挙げられる。

【0017】ジアリルフタレート樹脂は、アリルアルコ ールと無水フタル酸とをエステル化して得られるアリル フタレート又はこれを重合して得られるアリルフタレー トプレポリマーを原料とし、硬化触媒として有機過酸化 物を用いて得られる樹脂である。

【0018】上記フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラ ミン樹脂及びジアリルフタレート樹脂においても、特に ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチ 30 示したものを除いて不飽和ポリエステル樹脂と同様に硬 化剤、離型剤、増粘剤等を必要に応じて配合することが

> 【0019】上記各種の熱硬化性樹脂の中でも、不飽和 ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂及びこれらの混 合物が特に好適である。

【0020】本発明において用いられる無機充填剤とし ては、従来公知のものを広く使用でき、例えばガラス繊 維、アスベスト、ワラストナイト、ゾノトライト、ホウ 酸アルミニウム繊維、ホウ酸マグネシウム繊維、チタン 酸カリウム繊維等の繊維状物、クレー、タルク、水酸化 アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイ カ、無水ケイ酸等の粉末状物等を例示できる。本発明で はこれら無機充填剤は一種単独で又は二種以上混合して 使用される。本発明では、特にチタン酸カリウム繊維を 無機充填剤として使用することを必須の要件としてい る。

【0021】本発明で使用されるチタン酸カリウム繊維 としては、特に制限はなく、4チタン酸カリウム繊維、 6 チタン酸カリウム繊維、8 チタン酸カリウム繊維等を

は、金属、金属酸化物、炭素等を表面に被覆することに より導電性が付与されたものであってもよい。また、還 元性雰囲気下で焼成することにより導電性を付与された 導電性チタン酸カリウム繊維を用いてもよい。チタン酸 カリウム繊維の形状としては、摺動性や強度向上の観点 から、平均繊維径0.1~1μm、平均繊維長7~30 μm、アスペクト比7~300のものが特に好ましい。 こうした形状を有するチタン酸カリウム繊維として現在 市販されているものとしては商標名「ティスモ(TIS リウムウィスカー、平均繊維径0.2~0.5 μm、平 均繊維長10~20 μm、アスペクト比20~10 0)、商標名「ティスモN」(大塚化学株式会社(株) 製、6チタン酸カリウムウィスカー、平均繊維径0.2 ~0.5 μm、平均繊維長10~20 μm、アスペクト 比20~100)、商標名「トフィカ」(日本ウィスカ -株式会社(株)製、平均繊維径0.3~1μm、平均 繊維長10~20μm)等を例示でき、これらはいずれ も本発明において好適に使用され得る。

【0022】無機充填剤の配合量としては、熱硬化性樹 20 脂100重量部当たり50~600重量部とするのがよ い。ことで熱硬化性樹脂100重量部には、上記各種の 樹脂の他に架橋剤、硬化剤等の硬化に必要な成分が含ま れている。例えば熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステ ル樹脂又はビニルエステル樹脂を用いる場合には、不飽 和ポリエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と架橋剤と の合計100重量部に対して無機充填剤を50~600 重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてフェノール 樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合に は、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂と 30 硬化剤との合計100重量部に対して無機充填剤を50 ~600重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてア リルフタレート樹脂を用いる場合には、アリルフタレー ト樹脂100重量部に対して無機充填剤を50~600 重量部配合すればよい。

【0023】無機充填剤の配合量が600重量部を超え ると粘度が上昇するため成形加工性の点で不都合が生 じ、逆に50重量部より少ない場合は得られる成形品の 剛性や強度が不十分となる。

【0024】本発明においては、無機充填剤としてチタ 40 ン酸カリウムを使用することが必須である。チタン酸カ リウムは、無機充填剤中に通常2~35重量部、好まし くは4~25重量部含有されているように使用するのが よい。チタン酸カリウムの含有量が2重量部より少ない と耐摩耗性及び機械物性の改良効果が少なく、逆に35 重量部を超えるとコンパウンドの作業性が悪くなり不経 済であるためいずれも好ましくない。

【0025】本発明で使用されるポリオレフィン粉末 は、最大粒径200μm以下であることが必須であり、 好ましくは平均粒子径80 μ m 以下、より好ましくは平 50 な効果を得ることはできない。チタン酸カリウム繊維及

均粒子径70μm以下、更に好ましくは平均粒径50μ m以下のものを用いるのがよい。粒径が200μmを超 えるポリオレフィン粉末が樹脂組成物中に混入すると、 表面に凸凹を残す恐れがあるため好ましくない。

【0026】本発明で用いられるポリオレフィン粉末と しては、従来公知のものを広く使用することができる。 好ましいポリオレフィン粉末としては、例えばポリエチ レン粉末を挙げることができる。ポリエチレン粉末は、 具体的にはエチレンモノマーを主体に重合したポリマー MO) D₁ (大塚化学株式会社(株)製、8 チタン酸カ 10 であり、より具体的にはエチレンを低圧法(常温で10 0℃以下の条件下)で重合した高密度ポリエチレン、中 圧法(30~100気圧の条件下)で重合した中密度ポ リエチレン、高圧法(100気圧以上)で重合した低密 度ポリエチレンが広く使用可能であり、また、特殊な条 件下で重合した超高密度ポリエチレンも使用可能であ る。更にエチレンの一部をプロピレンで置き換えたエチ レンープロピレンコポリマーも使用可能である。これら のボリマーは、必要に応じて液体窒素等の冷媒下で粉砕 分級し、粒径を調整して使用されるのがよい。

> 【0027】ポリオレフィン粉末の分子量としては、3 万~200万のものが好ましく、20万~30万のもの がより好ましく、5万~100万のものが摺動特性の改 良効果が大きいために特に好ましい。

> 【0028】ポリオレフィン粉末の配合量は、熱硬化性 樹脂100重量部に対して2~20重量部である。ポリ オレフィン粉末の添加量が2重量部より少ない場合には 十分な耐摩耗性を得ることができず、また20重量部を 超えると機械物性、耐熱性に悪影響を及ぼす恐れがある ため、いずれも不適当である。本発明では、ポリオレフ ィン粉末を熱硬化性樹脂100重量部に対して3~15 重量部配合するのが好ましい。尚、ここにおける熱硬化 性樹脂100重量部に対するポリオレフィン粉末の配合 量も、無機充填剤の配合量と同じように上記各種の樹脂 の他に架橋剤、硬化剤等の硬化に必要な成分が含まれて いる。例えば熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル樹 脂又はビニルエステル樹脂を用いる場合には、不飽和ポ リエステル樹脂又はビニルエステル樹脂と架橋剤との合 計100重量部に対してポリオレフィン粉末を50~6 00重量部配合すればよい。熱硬化性樹脂としてフェノ ール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂を用いる場合 には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂又はメラミン樹脂 と硬化剤との合計100重量部に対してポリオレフィン 粉末を50~600重量部配合すればよい。熱硬化性樹 脂としてアリルフタレート樹脂を用いる場合には、アリ ルフタレート樹脂100重量部に対して無機充填剤を5 0~600重量部配合すればよい。

【0029】本発明においては、チタン酸カリウム繊維 とポリオレフィン粉末の添加は共に必須であり、いずれ か一方を単独添加しただけでは本発明の目的とする十分

びポリオレフィン粉末の両者を添加して始めて、驚くべ き相乗効果により画期的な摺動特性が得られるのであ る。このことは後記実施例及び比較例から明らかなとこ ろである。

【0030】本発明の樹脂組成物には、更に低収縮剤を 配合するのが望ましい。低収縮剤としては、従来公知の ものを広く使用でき、例えばポリスチレン、ポリメタク リル酸メチル、メタクリル酸メチル系共重合体、ポリ酢 酸ビニル、酢酸ビニル系共重合体、飽和ポリエステル、 トプチレート、変性ポリウレタン、スチレンーブタジエ ン系エラストマー等を例示できる。斯かる低収縮剤は、 一種単独で又は二種以上混合して使用され得る。低収縮 剤を配合することにより、低収縮性乃至無収縮性の樹脂 組成物を得ることができ、耐摩耗性、高摺動性と相俟っ てギアー用途に極めて適した組成物を得ることができ

【0031】本発明においては、上記の各成分に加え て、木粉、パルプ等の有機充填剤、離型剤、顔料、難燃 剤等を必要に応じて用いることができる。

【0032】本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造に当っ ては、必要に応じ、リホンブレンター、ニーダー、ヘン シェルミキサー等による前混合を行った後、ロールニー ダー、二軸混錬機、コニーダー等で混練するのがよい。 本発明では、斯かる混練後に破砕或いは押出等により顆 粒化してもよいし、またその他の形状にしてもよく、斯 くして成形用組成物とすることができる。

【0033】このようにして得られた成形用組成物は圧 縮成形、射出成形等の任意の方法で成形することができ 分の配合により適宜設定することができるが、例えばエ ポキシ樹脂の場合には150~180℃、フェノール (ノボラック) 樹脂の場合には140~190℃、不飽 和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂の場合には 120~180℃とするのがよい。

【0034】上記の方法で製造された本発明の樹脂組成 物は、一般の樹脂組成物に比べて極めて優れた耐摩耗性 を有し、且つその他の特性は殆ど変わることがない。特 筆されるのは、本発明の樹脂組成物はガラス繊維の使用 が可能なことである。ガラス繊維は、樹脂組成物の耐摩 40 耗性を著しく悪化させる傾向にあり、従来、耐摩耗性の 要求される場合には限定された量でしか使用できなかっ た。しかし、本発明においてはガラス繊維を配合した場 合でも優れた耐摩耗性を有する樹脂組成物を得ることが でき、機械強度及び耐摩耗性が共に優れた極めて産業利 用性の高い樹脂組成物を得ることができる。

【0035】本発明の樹脂組成物は、成形用材料として 幅広く応用可能なものであるが、特に耐摩耗性の要求さ れる部品、例えばマグネットスイッチ、スイッチ類、カ

ッチ等のように耐摩耗性と共に機械強度の要求される分 野において、本発明は長年待望されていた極めて有用な 材料を提供するものである。

[0036]

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げて本発明をよ り一層明らかにする。

【0037】実施例1~4及び比較例1~3

下記表1に示す配合比率の原料を双腕型ニーダを用いて 混練し、イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂組成物 塩化ビニル、ポリカプロラクトン、セルロースアセテー 10 を得た。次にこれを150℃、200kg/cm²で4 分間加圧し、成形物とした。尚、表1中のイソフタル酸 系不飽和ポリエステル樹脂、ガラス繊維及び高密度ポリ エチレンは、次のものを用いた。以下の表2~表7にお いても同じである。

> 【0038】イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂: 撹拌機、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備え た反応容器に、プロピレングリコールとイソフタル酸と を、プロピレングリコール100モル、イソフタル酸2 0モルの割合で仕込み、210℃まで昇温し、9時間エ 20 ステル化反応を行った。次に酸価10以下で170℃ま で降温し、フマル酸80モルを添加した後170~18 0℃で4時間、220℃で更に3時間エステル化反応を 行った。酸価20以下になったところで反応を終了し、 反応混合物を冷却した。次いでハイドロキノンを全仕込 量に対して0.015部添加して、これにスチレンモノ マーを全仕込量に対して35部混合してイソフタル酸系 不飽和ポリエステル樹脂を得た。

【0039】ガラス繊維:平均繊維径13μm、平均繊 維長6mm

る。成形時の金型温度は、熱硬化性樹脂の種類や他の成 30 高密度ポリエチレン:平均分子量20~30万の高分子 量ポリエチレン粉末をスパイラルミルを用いて粉砕加工 し、平均粒子径70μmとしたものを用いた。

> 【0040】上記で得られた各成形物の耐摩耗性は、図 1に示すように成形品を線速度16mm/sで往復摺動 させ、鋼球5.5mmφに荷重200gをかけて1km 運転させ、摩耗によって減少した体積を往復摺動前後の 重量差により求める(摩耗量)と共に、また鋼球により 傷付いた成形品の傷の深さを測定することにより調べ た。摩擦係数は次式に従い計算により求めた。

[0041]

【数1】

$$\mu_{i} = \frac{FR}{Wr}$$

【0042】上記式において、µ。は勁摩擦係数

(-)、Fは摩擦力(kgf/cm²)、Rは摩擦検出 器と試料との中間距離 (cm)、Wは加圧荷重(kgf /c m¹)、 r は試料の平均半径 (c m) である。表面 粗さは、表面粗さ形状測定器(商品名:サーフコム30 ム等動力伝達部等に有用性が高い。殊にマグネットスイ 50 0 B、(株)東京精密製)にて測定した。これらの結果

10

を表1に併せて示す。

*【表1】

[0043]

*

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂 | 1 0 0 | 100 | 1 0 0 | 1 0 0 | 100 | 100 | 1 0 0 |
| スチレンモノマー | 2 0 | 2 0 | 2 0 | 2 0 | 2 0 | 2 0 | 2 0 |
| 炭酸カルシウム | 1 5 0 | 1 5 0 | 150 | 1 5 0 | 1 5 0 | 1 5 0 | 150 |
| t - ブチルパ - オキシベンゾエート | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| ステアリン酸亜鉛 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| ガラス繊維 | 7 0 | 7 0 | 7 0 | 7 0 | 7 0 | 7 0 | 7 0 |
| ティスモD | 5 | 1 0 | 2 0 | 1 0 | 0 | 10 | 0 |
| 高密度ポリエチレン | 5 | 1 0 | 1 0 | 2 0 | 0 | 0 | 1 0 |
| 卑擔係数(-) | 0.35 | 0.28 | 0.23 | 0.25 | 0.50 | 0.30 | 0. 35 |
| 摩耗量 (mg) | 0.4 | 0.28 | 0.12 | 0.2 | 2. 1 | 1.6 | 1.8 |
| テスト前の表面粗さ(R max)μm | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm) | 1 0 | 7 | 3 | 5 | 5 1 | 4 1 | 4 8 |

【0044】表1から、チタン酸カリウム繊維又は高密度ポリエチレンを単独で使用しても僅かな効果が認められるが、両者を併用するとその効果が顕著に向上することが判る。

【0045】実施例5~7及び比較例4~6 下記表2に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組※

【0044】表1から、チタン酸カリウム繊維又は高密 20%成物とした。これを160℃、200kg/cm²で4度ポリエチレンを単独で使用しても僅かな効果が認めら 分間加圧し、成形物とした。

【0046】上記で得られた各成形物の各物性を実施例 1と同様にして測定した。結果を表2に併せて示す。

[0047]

【表2】

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 5 | 6 | 7 | 4 | - 6 | 6 |
| エポキシ樹脂 | 6 5 | . 6 5 | 6 5 | 6 5 | 6 5 | 6 5 |
| フェノール樹脂(ノボラック) | 3 5 | 3 5 | 3 5 | 3 5 | 3 5 | 3 5 |
| 酸化アルミニウム | 2 0 0 | 200 | 2 0 0 | 200 | 200 | 2 0 0 |
| ステアリン酸亜鉛 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| ティスモ D . | 5 | 1 0 | 2 0 | 0 | 1 0 | 0 |
| 高密度ポリエチレン | 5 | 1 0 | 2 0 | 0 | 0 | 1 0 |
| 摩擦保数(-) | 0.38 | 0.30 | 0.22 | 0.46 | 0.28 | 0.3 |
| 摩耗量 (mg) | 0. 32 | 0.24 | 0.12 | 1.5 | 1.2 | 1. 3 |
| テスト前の表面粗さ(R nax)μm | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm) | 8 | 6 | 3 | 3 8 | 3 0 | 3 3 |

【0048】実施例8~10及び比較例7~9 下記表3に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組 成物とした。これを160℃、200kg/cm²で4 分間加圧し、成形物とした。

40 【0049】上記で得られた各成形物の各物性を実施例 1と同様にして測定した。結果を表3に併せて示す。 【0050】 【表3】

| | 実 施 例 | | | 比較例 | | |
|---------------------|-------|-------|------|------|------|-------|
| | 8 | 9 | 1 0 | 7 | 8 | 9 |
| フェノール樹脂(ノボラック) | 1 0 0 | 1 0 0 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ヘキサメチレンテトラミン | 1 3 | 1 3 | 1 3 | 1 3 | 1 3 | 1 3 |
| 木粉 | 100 | 1 0 0 | 100 | 100 | 100 | 1 0 0 |
| 炭酸カルシウム | 5 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 |
| 酸化マグネシウム | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ティスモD | 5 | 1 0 | 2 0 | 0 | 1 0 | 0 |
| 高密度ポリエチレン | 5 | 1 0 | 2 0 | 0 | 0 | 1 0 |
| 摩擦係数 (一) | 0.40 | 0.28 | 0.24 | 0.45 | 0.30 | 0.32 |
| 摩耗量 (mg) | 0.6 | 0.4 | 0.2 | 2.6 | 2.0 | 2. 2 |
| テスト前の表面粗さ(R max)μm | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm) | 1 5 | 1 0 | 5 | 6 5 | 5 0 | 5 2 |

【0051】実施例11~14及び比較例10~12 下記表4に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組 成物とした。これを150℃、200kg/cm²で4 20 結果を表4に併せて示す。 分間加圧し、成形物とした。

*1と同様にして測定した。尚、耐摩耗性は鋼球に荷重1 000gをかける以外は実施例1と同様にして求めた。

[0053]

【0052】上記で得られた各成形物の各物性を実施例*

【表4】

| | 実 施 例 | | | 比較例 | | |
|----------------------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | 1 1 | 1 2 | 1 3 1 4 | 1 0 | 1 1 | 1 2 |
| イソフタル酸系不飽和ポリエステル樹脂 | 1 0 0 | 1 0 0 | 100 100 | 1 0 0 | 1 0 0 | 100 |
| スチレンモノマー | 2 0 | 2 0 | 2 0 2 0 | 2 0 | 2 0 | 2 0 |
| 炭酸カルシウム | 150 | 1 5 0 | 150 150 | 1 5 0 | 150 | 1 5 0 |
| t - ブチルパ - オキシベンゾエート | 4 | 4 | 4 4 | 4 | 4 | 4 |
| ステアリン酸亜鉛 | 1 0 | 1 0 | 10 10 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| ガラス繊維 | 7 0 | 7 0 | 70 70 | 7 0 | 7 0 | 7 0 |
| ティスモD | 5 | 1 0 | 20 10 | 0 | 1 0 | 0 |
| 高密度ポリエチレン | 5 | 1 0 | 1 0 2 0 | 0 | 0 | 1 0 |
| 摩擦係数(-) | 0.7 | 0.45 | 0.4 0.42 | 1.0 | 0.8 | 0.85 |
| 摩耗量 (mg) | 2.1 | 1.28 | 0.6 0.92 | 7. 2 | 6.0 | 6.8 |
| テスト前の表面相さ(R max)μm | 2 | 2 | 2 2 | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm) | 5 4 | 3 0 | 15 24 | 180 | 1 5 6 | 175 |

下記表5に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組 成物とした。これを160℃、200kg/cm²で4 分間加圧し、成形物とした。

【0054】実施例15~17及び比較例13~15 40 【0055】上記で得られた各成形物の各物性を実施例 11と同様にして測定した。結果を表5に併せて示す。 [0056] 【表5】

| | 1.7 | |
|---|-----|-----|
| t | 較 例 | |
| | 1 4 | 1 5 |
| Т | | |

| | 実 施 例 | | 比較例 | | 刋 | |
|---------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| | 1 5 | 1 6 | 1 7 | 1 3 | 1 4 | 1 5 |
| エポキシ樹脂 | 6 5 | 6 5 | 6 5 | 6 5 | 6 5 | 6 5 |
| フェノール樹脂(ノポラック) | 3 5 | 3 5 | 3 5 | 3 5 | 3 5 | 3 5 |
| 酸化アルミニウム | 200 | 2 0 0 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| ステアリン酸亜鉛 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| ティスモD | 5 | 1 0 | 2 0 | 0 | 1 0 | 0 |
| 高密度ポリエチレン | 5 | 1 0 | 2 0 | 0 | 0 | 1 0 |
| 摩擦係数(-) | 0.75 | 0.48 | 0.38 | 0.82 | 0.50 | 0.42 |
| 摩耗量 (mg) | 1.8 | 1.2 | 0.6 | 6.0 | 5.4 | 5.8 |
| テスト的の表面相さ(R πax)μm | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm) | 4 5 | 3 0 | 1 5 | 150 | 1 3 5 | 1 4 1 |

【0057】実施例18~20及び比較例16~18 * 【0058】上記で得られた各成形物の各物性を実施例 下記表6に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組 成物とした。これを160℃、200kg/cm'で4 分間加圧し、成形物とした。

11と同様にして測定した。結果を表6に併せて示す。 [0059]

* 【表6】

| | 実 施 例 | | H | 較例 | 91 | |
|---------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 8 | 19 | 2 0 | 1 6 | 1 7 | 18 |
| フェノール樹脂(ノポラック) | 1 0 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ヘキサメチレンテトラミン | 1 3 | 1 3 | 1 3 | 1 3 | 1 3 | 1 3 |
| 木粉 . | 1 0 0 | 100 | 1 0 0 | 1 0 0 | 100 | 100 |
| 炭酸カルシウム | 5 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 | 5 0 |
| 酸化マグネシウム | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ティスモD | 5 | 10 | 2 0 | 0 | 10 | 0 |
| 高密度ポリエチレン | 5 | 10 | 2 0 | 0 | 0 | 1 0 |
| 摩擦係数 (一) | 0.92 | 0.49 | 0.35 | 1.0 | 0.7 | 0.8 |
| 摩耗量 (mg) | 2.4 | 1.2 | 0.6 | 6.0 | 5. 4 | 5.8 |
| テスト前の表面粗さ(R max)μm | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の傷の深さ(μm) | 6 0 | 3 2 | 1 5 | 155 | 1 3 0 | 1 3 5 |

【0060】実施例21及び比較例19~20 下記表7に示す配合比率の原料を加熱混練し、成形用組 成物とした。これを160℃、200kg/cm'で4 分間加圧し、成形物とした。

【0061】上記で得られた各成形物の各物性を実施例 2と同様にして測定した。結果を表7に併せて示す。 [0062] 【表7】

16

| | | 5 | 芝 旗 | (9) |
|---------------------|----------|-------|-------|-------------|
| | | 2 1 | 2 2 | 2 3 |
| イソフタル酸系不飽和 | ポリエステル樹脂 | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| スチレンモノマー | | 2 0 | 2 0 | 2 0 |
| 炭酸カルシウム | | 150 | 1 5 0 | 150 |
| t-ブチルパーオキシ | ベンゾエート | 4 | 4 | 4 |
| ステアリン酸亜鉛 | | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| ガラス繊維 | | 7 0 | 7 0 | 7 0 |
| ティスモD | | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| | 分子量 25万 | 1 0 | - | - |
| 粉末状ポリエチレン | 分子量 1 万 | _ | 1 0 | - |
| | 分子量 250万 | - | _ | 1 0 |
| 摩擦係数 (一) | | 0. 28 | 0.30 | 0.30 |
| 摩耗量 (mg) | | 0. 28 | 1. 2 | 1.0 |
| テスト前の表面祖さ(R max)μm | | 2 | 2 | 2 |
| 鋼球による成形品の値 | Bの深さ(μm) | 7 | 3 0 | 2 5 |

[0063]

* 得る熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【発明の効果】本発明によれば、熱硬化性樹脂の有する 20 【図面の簡単な説明】 耐熱性、精密成形性、長期耐久性、機械的強度等の優れ た特性を保持したまま、摺動特性及び耐摩耗性を向上し*ラフである。

【図1】成形物の耐摩耗性試験方法を説明するためのグ

【図1】

